

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-132647

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 L 9/02 //  
C 08 F 8/04

識別記号 ⑭日本分類  
25(1) B 211.2

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)10月15日  
6613-4 J  
7823-4 J

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯改良された耐オゾンき裂性、耐油性ゴム加硫組成物

⑰特 願 昭53-39744

⑱出 願 昭53(1978)4月6日

⑲発 明 者 前田明夫  
横浜市港北区太尾町873

同 橋本欣郎  
横浜市神奈川区菅田町488

⑳発 明 者 八木下茂  
横浜市中区本牧町1-230

同 稲上昌秋  
鎌倉市梶原1800-28

同 福嶋宏  
逗子市池子2-32-9

㉑出 願 人 日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6  
番1号

明 細 書

1. 発明の名称

改良された耐オゾンき裂性、耐油性ゴム加硫組成物

2. 特許請求の範囲

1. アクリロニトリル10～50重量％、水素化した共役ジエン25～88重量％、共役ジエン2～25重量％よりなる共重合体ゴムおよび硫黄加硫系を含む改良された耐オゾンき裂性、耐油性ゴム加硫組成物。

2. 共役ジエンがブタジエンおよび／またはイソブレンである特許請求の範囲第1項記載のゴム加硫組成物。

3. 共重合体ゴムの組成がアクリロニトリル25～45重量％、水素化した共役ジエン55～70重量％、共役ジエン5～20重量％である特許請求の範囲第1項記載のゴム加硫組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は改良された耐オゾンき裂性、耐油性ゴ

ム加硫組成物に関し、さらに詳しくは、共役ジエン単位を部分的に水素酸化したアクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴムおよび硫黄加硫系を含む耐候・オゾン性、耐酸敗ガソリン性の改良された加硫組成物に関するものである。

近年の大気環境改善の社会的要請の結果実施されるに至った乗用車の排出ガス規制に伴うエンジンの改良などにより、耐熱性、耐ガソリン(油)性、耐寒性、耐候性を同時に満足する合成ゴムを用いた重要保安部品が数多く新規に乗用車に採用装用されている。既存の合成ゴムのうち、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(以下NBRと称することがある)は諸特性のバランスのとれた優れた合成ゴムとして、ホース、ガスケット、オリングおよびオイルシール等の用途に広く使用されている。

しかし、NBRは耐候性が優れず、ホースではカバー材料としてクロロブレンゴムやクロルスホン化ポリエチレン等にて保護されることが多く、NBR単独で使用されることは少ない。

一方、乗用車の排出ガス規制に伴うエンジンの改良などにより、エンジンまわりの雰囲気は従来と比較し高温になる傾向にあり、ガソリンが劣化して酸敗ガソリンを生ずるという問題が起つている。

ところで NBR は耐ガソリン性には役れているが、劣化した酸敗ガソリンと接触することにより硬化型劣化を生じるので、NBR を素材とした乗用車の装飾部品は長期にわたりその機能を保ち得なくなるという危険性をはらんでいる。

NBR の耐候性を改良する方法としては、塩化ビニル樹脂、あるいは、エチレン-プロピレン共重合体ゴムなどとの混合が考えられる。塩化ビニル樹脂を混合した場合には、耐候性は改良されるが耐寒性が劣り、さらにエチレン-プロピレン共重合体ゴムを混合した場合には、耐候性は改良されるが耐寒性が劣り、実用上使用出来ない。

従つて本発明の目的は NBR が保有している耐熱性、耐ガソリン(油)性、耐寒性を犠牲にすることなく耐候・オゾン性を改良し、酸敗ガソリンに

よる硬化型劣化を防止したゴム加硫組成物を提供することにある。

本発明のこの目的は部分水素化したアクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴムの加硫可能な組成物を使用することによつて達成される。すなわち、本発明はアクリロニトリル 10～50 重量%、好ましくは 25～45 重量%、水素化した共役ジエン 25～88 重量%、好ましくは 35～70 重量%、未水素化共役ジエン 2～25 重量%、好ましくは 5～20 重量%よりなる部分水素化アクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴムおよび硫黄加硫系を含むゴム加硫組成物を使用することによつてその目的が達成される。また驚くべきことには本発明によつて得られるゴム組成物の加硫物はアクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴム組成物の加硫物より耐寒性がさらに改良されることを見出した。

本発明に用いる該共重合体ゴムはアクリロニトリルとブタジエンまたはノビインブレンあるいは 1,3-ペンタジエンなどの共役ジエン単量体

- 3 -

を共重合して得られる共重合体ゴム中の二重結合を部分水素化することによつて得られる。アクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴムの部分水素化は通常の方法によつて(特公昭45-39275, 特開昭50-71681など)行なわれる。例えばアクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴムを適当な溶媒に溶解し、触媒の存在下に水素を添加することによつて得られるが、ニトリル基はそのまま残しておかねばならない。また水素添加する前のアクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴムはシス結合、トランス結合、側鎖結合(1,2結合, 3,4結合など)の三結合様式の二重結合を有しているが、水素添加にいていずれの結合が反応しても良く、水素添加の割合が高くなると結合様式によつては完全に消失する場合もある。

本発明における共重合体ゴムの水素添加の割合が高い程、改良効果は増大するが、硫黄加硫系にて加硫するため、水素未添加の共役ジエンが2重量%以上残存している必要がある。また、水素未添加の共役ジエンが25重量%以上残存していると改良効果が小さく望ましくない。

- 5 -

- 4 -

本発明の目的を達成するには部分水素添加されたアクリロニトリル-共役ジエン共重合体に硫黄加硫系を配合して加硫しなければならない。水素添加しないアクリロニトリル-共役ジエン共重合体では硫黄系加硫剤を使用せずに過酸化物加硫も可能であるが、部分水素添加したアクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴムでは過酸化物加硫が困難であり、実用上不可能である。

本発明に使用される硫黄加硫系としては、NBR に通常使用されている硫黄系加硫剤で良く、硫黄または硫黄供与体等があり、具体的にはモルホリン・ジスルフィド、テトラメチルチウラム・ジスルフィドなどのチウラム系化合物、高分子多硫化物等が挙げられる。

本発明のゴム加硫組成物は部分水素添加されたアクリロニトリル-共役ジエン共重合体ゴム、硫黄系加硫剤、並びに必要に応じて加硫促進剤、加硫助剤、補強剤、充填剤、可塑剤および老化防止剤等の通常のゴム用配合剤をロールまたはバンバリーミキサーのような通常の混合機により混合す

- 276 -

- 6 -

ることによつて調製される。

このゴム組成物を加熱することによつて耐候・オゾン性および耐酸敗ガソリン性の優れたゴム加硫物が得られる。本組成物の用途は特に限定されないが、加硫物は前記の特徴を有するので、ゴム管、ゴムホース用途に使用した場合に顕著な効果を発揮する。

次に実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

アクリロニトリルを33重量%含有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム（以下NBRと略す）をメチルイソブチルケトンに溶解し、パラジウム・カーボン（パラジウム5%含有）を触媒として部分水素添加することにより調製した共重合体ゴムを下記の処方に従つて他の配合剤とともに冷却ロールで混合し、ゴム配合物を得、これを155℃で20分間加圧加熱することによつて加硫物を調製した。加硫物の特性測定はJIS K-6301に準じた。また、オゾン劣化試験は40℃雰囲気、オゾン濃度80ppmとし、試験片に

20%の伸長を与え、静的オゾン劣化試験にて行なつた。き裂状態の判定はJIS K-6301に準じ下記に従つて行なつた。

| き裂の数    | き裂の大きさ及び長さ   |
|---------|--|
| A: き裂少数 | 1: 肉眼では見えないが10倍の拡大鏡では確認できるもの<br>2: 肉眼で確認できるもの          |
| B: き裂多数 | 3: き裂が多くて比較的大きいもの(1mm未満)                               |
| C: き裂無数 | 4: き裂が多くて大きいもの(1mm以上3mm未満)<br>5: 3mm以上のき裂又は切断を起こしそうなもの |

備考 劣化状態を記載するには、き裂の数、き裂の大きさ及び長さを組み合わせて表す。

例: A-4

耐熱性は、150℃、72時間空気加熱老化試験を行ない、かたさの変化と180度折り曲げによるき裂発生の観察により評価した。また、JIS潤滑油#3浸漬試験は135℃、166時間浸漬後の体積変化率にて評価した。

ただし、酸敗ガソリンの調合は、ゼネラルモーター社操作基準(UP-9308(1966))に

- 7 -

準じて市販レギュラーガソリンを用い紫外線を断続2週間照射することによつて行なつた。得られた酸敗ガソリンの過酸化価をユニバーサルオイルプロダクト社(Universal Oil Products Company)の試験法(UOP試験法33-59)に従つて求めたところ、65グラム当量/1000gであつた。この酸敗ガソリンに厚み0.5mm、長さ15mm、幅10mmの加硫物を浸漬し、60℃の雰囲気中で240時間放置した。浸漬試験完了後、室温で一昼夜真空乾燥し、耐酸敗ガソリン性は180度折り曲げによるき裂発生の観察により評価した。

以上の結果を第1表に示す。

#### 配合処方

(重量部)

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 共重合体ゴム                        | 100 |
| ステアリン酸                        | 1   |
| 酸化亜鉛                          | 5   |
| 硫黄                            | 0.5 |
| FEF カーボンブラック                  | 40  |
| BRP                           | 50  |
| ジブチル・メチレン・ビスチオグリコレート(可塑剤)*1   | 20  |
| テトラメチルチウラムジスルフィド*2            | 2   |
| シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド*3      | 1   |
| N-フェニル-N-イソプロピル-p-フェニレンジアミン*4 | 2   |
| 2-メルカプトベンズイミダゾール*5            | 1   |

\*1 Bayer 社製品 Plastikator 88

\*2 大内新興化学工業社製品 ~~セラー~~ T T

\*3 " " " CZ

\*4 " " ~~ラック~~ 810-NA

\*5 " " " MB

第 1 表

| 試験項目                          | 実験番号 | 比較例     |       | 本発明例       |       |
|-------------------------------|------|---------|-------|------------|-------|
|                               |      | 1       | 2     | 3          | 4     |
| <u>部分水素添加共重合体ゴム組成 重量%</u>     |      |         |       |            |       |
| アクリロニトリル                      |      | 33      | 33    | 33         | 33    |
| 水素化したブタジエン                    |      | 0       | 22    | 47         | 52    |
| ブタジエン                         |      | 67      | 45    | 20         | 15    |
| <u>物理物性</u>                   |      |         |       |            |       |
| 引 張 強 さ (kg/cm <sup>2</sup> ) |      | 155     | 151   | 148        | 144   |
| 伸 び (%)                       |      | 350     | 380   | 360        | 350   |
| か た さ (JIS) (点)               |      | 63      | 65    | 66         | 68    |
| <u>オゾン劣化試験</u>                |      |         |       |            |       |
| 2 時間試験後                       |      | B-1     | B-1   | ← 亀裂なし →   |       |
| 24 時間 "                       |      | C-4     | B-4   | ← 亀裂なし →   |       |
| 48 時間 "                       |      | C-4     | B-5   | ← 亀裂なし →   |       |
| <u>空気加熱老化試験</u>               |      |         |       |            |       |
| 150℃、72時間後                    |      |         |       |            |       |
| かたさ変化 (点)                     |      | +28     | +28   | +24        | +23   |
| 180度折り曲げ試験                    |      | ← 折れる → |       | ← 亀裂発生なし → |       |
| <u>JIS潤滑油φ3浸漬試験</u>           |      |         |       |            |       |
| 135℃、166時間後、体積変化率 %           |      | +6.2    | +8.6  | +11.6      | +12.9 |
| <u>JIS燃料油C 浸漬試験</u>           |      |         |       |            |       |
| 40℃、48時間後、体積変化率 %             |      | +37.4   | +40.1 | +43.0      | +44.9 |
| ゲーマン T10 (℃)                  |      | -36     | -38   | -39        | -41   |
| <u>耐酸敗ガソリン性試験</u>             |      |         |       |            |       |
| 180度折り曲げ試験                    |      | 折れ      | 亀裂発生  | ← 亀裂発生なし → |       |

-11-

実施例 1 と同じ配合処方で得た加硫物について同様の試験を行なった。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

| 試験項目                       | 実験番号 | 比較例   | 本発明例       |       |       |
|----------------------------|------|-------|------------|-------|-------|
|                            |      | 5     | 6          | 7     | 8     |
| <u>部分水素添加共重合体ゴム組成 重量%</u>  |      |       |            |       |       |
| アクリロニトリル                   |      | 39    | 39         | 39    | 39    |
| 水素化したブタジエン                 |      | 0     | 38         | 46    | 55    |
| ブタジエン                      |      | 61    | 23         | 15    | 6     |
| <u>物理物性</u>                |      |       |            |       |       |
| 引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> ) |      | 161   | 147        | 134   | 155   |
| 伸び (%)                     |      | 370   | 340        | 360   | 420   |
| かたさ (JIS) (点)              |      | 70    | 74         | 74    | 74    |
| <u>オゾン劣化試験</u>             |      |       |            |       |       |
| 2時間試験後                     |      | B-1   | ← 亀裂なし →   |       |       |
| 24時間 "                     |      | C-4   | ← 亀裂なし →   |       |       |
| <u>空気加熱老化試験</u>            |      |       |            |       |       |
| 135℃、168時間後                |      |       |            |       |       |
| かたさ変化 (点)                  |      | +19   | +16        | +16   | +14   |
| <u>JIS燃料油C 浸漬試験</u>        |      |       |            |       |       |
| 40℃、48時間後、体積変化率%           |      | +21.0 | +25.0      | +24.8 | +27.0 |
| ゲーマン T-10 (℃)              |      | -30   | -35        | -36   | -37   |
| <u>耐酸敗ガソリン性試験</u>          |      |       |            |       |       |
| 180度折り曲げ試験                 |      | 折れ    | ← 亀裂発生なし → |       |       |

-13-

本発明で得られるゴム加硫組成物は、NBR の

有する耐ガソリン (油) 性、耐熱性および耐寒性を犠牲にすることなく、著しくオゾンき裂抵抗性を改善できることがわかる。部分水素添加共重合体ゴム組成中、水素化されずに残存しているブタジエンが 25 重量% 以下で良好なオゾンき裂抵抗性を示し、さらに高温雰囲気中でゴム弾性を失わない。

また、NBR (実験番号 1) は酸敗ガソリン中で硬化型劣化を生じ 180 度折り曲げ試験で折れてしまいが、水素化されずに残存しているブタジエンを 25 重量% 以下にすることにより、著しく耐酸敗ガソリン性を改善することができる。

さらに、部分水素添加の割合が高くなる程、耐寒性 (ゲーマン T<sub>10</sub>) は向上することも認められた。

## 実施例 2

アクリロニトリルを 39 重量% 含有する NBR をアセトンに溶解し、パラジウム・カーボン (パラジウム 5% 含有) を触媒として部分水素添加することにより調製した共重合体ゴムについて、実

-12-

本発明で得られるゴム加硫組成物は、実施例 1 と同様、NBR の有する耐ガソリン (油) 性、耐熱性および耐寒性を犠牲にすることなく、オゾンき裂抵抗性および耐酸敗ガソリン性を著しく改善することが明らかである。

実施例 1 でみられたと同様に、耐寒性 (ゲーマン T<sub>10</sub>) が、部分水素添加の割合が高くなる程、改善されている。

-278-

-14-

## 実施例 3

実施例 2 で使用した加硫物にて下記の試験を行なった。

NBR は耐熱性と耐ガソリン性とを同時に要求されるため、耐熱性は、加硫物を JIS 試験燃料油 C に 40℃、48 時間浸漬し、その後室温で一昼夜真空乾燥し、135℃、72 時間空気加熱老化試験を行なうことによつて評価した。

また、オゾン劣化試験では、加硫物を JIS 燃料油 C に 40℃、48 時間浸漬し、その後室温で一昼夜真空乾燥し、さらに 100℃にて 72 時間熱老化させ、40℃雰囲気中、オゾン濃度 80pphm とし、試験片に 20% の伸長を与え、JIS K-6301 に従う静的オゾン劣化試験も試みた。

さらに、耐酸敗ガソリン試験は、実施例 1 にて調合した酸敗ガソリンにて行なつた。厚み 0.5mm、長さ 15mm、幅 10mm の加硫物を JIS 試験燃料油 C に 40℃、48 時間浸漬し、その後室温で一昼夜真空乾燥し、上記の酸敗ガソリンに浸漬し、60℃の雰囲気中 240 時間放置した。浸漬試験完了

後、一昼夜真空乾燥し、耐酸敗ガソリン性は 180

度折り曲げによるき裂発生の観察により評価した。

結果を第 3 表に示す。

第 3 表

| 試験項目               | 実験番号 | 比較例 | 本発明例       |     |      |  |
|--------------------|------|-----|------------|-----|------|--|
|                    |      | 9   | 10         | 11  | 12   |  |
| 部分水素添加共重合体ゴム組成 重量% |      |     |            |     |      |  |
| アクリロニトリル           |      | 59  | 59         | 39  | 39   |  |
| 水素化したブタジエン         |      | 0   | 38         | 46  | 55   |  |
| ブタジエン              |      | 61  | 23         | 15  | 6    |  |
| JIS試験燃料油C浸漬後       |      |     |            |     |      |  |
| <u>空気加熱老化試験</u>    |      |     |            |     |      |  |
| 100℃、72時間後、かさ変化点   |      | +21 | +18        | +18 | +18  |  |
| JIS試験燃料油C浸漬および熱老化後 |      |     |            |     |      |  |
| <u>静的オゾン劣化試験</u>   |      |     |            |     |      |  |
| 4時間試験後             |      | C-3 | A-2        | A-1 | 8型なし |  |
| <u>耐酸敗ガソリン性試験</u>  |      |     |            |     |      |  |
| 180度折り曲げ試験         |      | 折れ  | ← 8型発生なし → |     |      |  |

-15-

本発明で得られるゴム加硫組成物は、燃料油に浸漬後も、良好な耐熱性、オゾンき裂抵抗性および耐酸敗ガソリン性を保有している。

## 実施例 4

アクリロニトリルを 39 重量% 含有する NBR を実施例 2 と同様の処方で部分水素添加することにより調製したアクリロニトリル 39 重量%、水素化したブタジエン 44 重量%、ブタジエン 17 重量% よりなる共重合体ゴムを下記の配合処方（使用量は重量部）に従つて、他の配合剤とともに冷却ロールで混合し、加硫特性をオシレーティングディスクレオメーター（東洋精機社製）により 155℃において測定した。この結果を第 1 図に示す。

また、155℃で所定時間加圧、加熱することによつて加硫物を調製し、下記の試験を行なつた。この結果を第 4 表に示す。

配合処方

| 実験番号                         | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 部分水素添加共重合体ゴム                 | 100 | —   | 100 | 100 | —   |
| 市販ニトリルゴム <sup>※6</sup>       | —   | 100 | —   | —   | 100 |
| スチアリン酸                       | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| 硬化促進剤                        | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   |
| 硫黄                           | 0.5 | 0.5 | —   | —   | —   |
| PEP カーボンブラック                 | 40  | 40  | 40  | 40  | 40  |
| SBF                          | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  |
| ジブチル・メチレン・ビスチオグロレート<br>（可塑剤） | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  |
| ナトリウムステアレート                  | 2   | 2   | 1.5 | —   | —   |
| シクロヘキシルベンゾチオアジスルフェンアミド       | 1   | 1   | —   | —   | —   |
| ジタミルパーオキサイド <sup>※7</sup>    | —   | —   | —   | 5   | 5   |
| メルカリン・ジスルフィド <sup>※8</sup>   | —   | —   | 1.5 | —   | —   |
| N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |
| 2-メルカプトベンズイミダゾール             | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |

※6 ニダーン 1041（日本ゼオン社製品、結合アクリロニトリル量 41%）

※7 Hercules 社製品 DI-cup 4 UC

※8 大内新興化学工業社製品 パルノック B

-17-

-279-

-18-

## 第 4 表

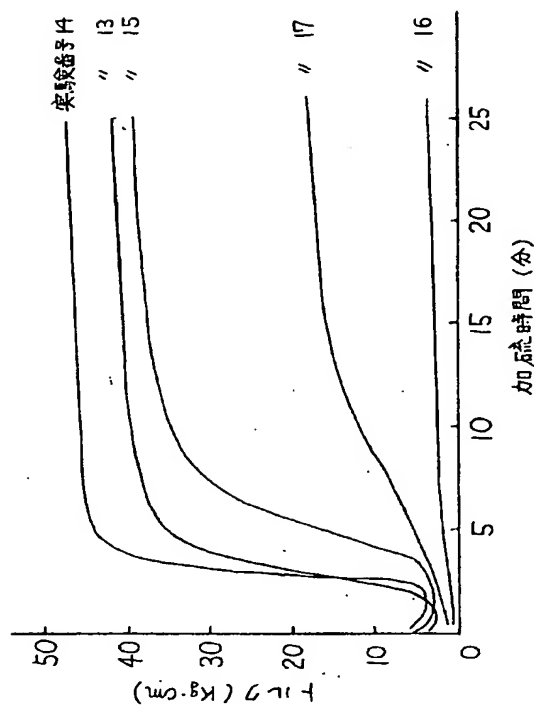
| 試験項目                         | 実験番号 | 本発明例 | 比較例 | 本発明例 | 比較例 |     |
|------------------------------|------|------|-----|------|-----|-----|
|                              |      | 13   | 14  | 15   | 16  | 17  |
| 加硫時間 分                       |      | 20   | 20  | 20   | 40  | 40  |
| 常態物性                         |      |      |     |      |     |     |
| 引張強さ $\text{kg}/\text{cm}^2$ |      | 131  | 149 | 126  | 38  | 150 |
| 伸 び %                        |      | 300  | 330 | 350  | 840 | 470 |
| かたさ JIS                      |      | 73   | 69  | 73   | 59  | 57  |

加硫に当り硫黄加硫系を配合した本発明例は良好な加硫速度を示しているが、過酸化物による加硫では加硫速度が遅く、得られた加硫物も良好な性能を示さない。

従つて、本発明は硫黄加硫系を使用することによつて初めて本発明の目的を達成し得る。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例4のオンレーティング・ディスク・レオメータによる加硫挙動を示している。縦軸はトルク ( $\text{kg}\cdot\text{cm}$ )、横軸は加硫時間 (分) を表わす。



第1図

特許出願人 日本ゼオン株式会社

- 19 -

手続補正書 (方式)

昭和53年6月29日

特許庁長官 熊谷善二 殿

## 1. 事件の表示

昭和53年特許願第 39744 号

## 2. 発明の名称

改良された耐オゾン性、耐油性ゴム加硫組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

名 称 日本ゼオン株式会社

代表者 島村道康

## 4. 補正命令の日付 昭和53年6月3日

## 5. 補正により増加する発明の数 0

## 6. 補正の対象

明細書 発明の名称の補

## 7. 補正の内容

「改良された耐オゾン性、耐油性ゴム加硫組成物」を

「改良された耐オゾン性、耐油性ゴム加硫組成物」と訂正する。

